# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開平5-51505

(43)公開日 平成5年(1993)3月2日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 29/14	LHA	6904-4 J		
C 0 8 K 5/13		7167-4.I		

### 審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号	特顧平3-238934	(71)出顧人	000003296 電気化学工業株式会社
(22)出願日	平成3年(1991)8月27日		東京都千代田区有楽町1丁目4番1号
		(72)発明者	河西 俊明 新潟県西頚城都青海町大字青海2209番地 電気化学工業株式会社青海工場內
		(72)発明者	加藤 貞信 新潟県西頚賊郡青海町大字青海2209番地 電気化学工業株式会社青海工場内

(54) 【発明の名称】 ポリピニルアセタール組成物 (57)【要約】

【構成】 ポリピニルアセタール100 重量部に対し、エ チリデンピスアルキルフェノール系化合物0.01~3重量 部を含有するポリピニルアセタール組成物。

【効果】 ポリピニルアセタール組成物は、ポリピニル アセタールの好ましい特性を描うことなく、耐熱安定性 に優れたものである。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリビニルアセタールと下記一般式 (I) で表される化合物を含有する組成物において、該 ポリビニルアセタール100 重量部に対して下記一般式

(I) で表される化合物を0.01~3重量部含有すること を特徴とするポリビニルアセタール組成物。 【化1】

# -般式(I)

(上式中R<sub>1</sub>~R<sub>8</sub>はそれぞれ炭素数1~4の炭化水素基を 示す)

【発明の詳細な説明】

# 一般式 (A)

(上式中R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>はそれぞれ1~4個の炭素数を有する炭化水素基を示す。)

【0007】また、下配一般式(B)又は(C)で示される化合物をポリビニルアセタールに配合する方法が特開昭54-125292 号公報に開示されている。

[0008]

【化3】

[(E.4.)

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は耐熱安定性の優れたポリ ビニルアセタール組成物に関する。

#### [0002]

【従来の技術】従来より、ポリビニルアセタールは、ポ リビニルアルコール (以下、PYA ということがある)を アルデヒドによりアセタール化して製造されており、塗 杯、接着剤、安全ガラス中間腰等の用途において工業的 に広く使用されている。

[0003] しかしながら、ポリビニルアセタールは耐 熱安定性が不十分であり、例えば熱劣化によりその溶液 粘度が低下したり、その粒子、溶液、成形品等が着色し たりするという問題がある。

【0004】これらの問題の改良のため、種々の方法が提案されている。

【0005】例えば、下記一般式(A)で示される化合物をポリビニルアセタールに配合する方法が特開昭54-125291号公報に開示されている。

[0006]

[化2]

[上記一般式 (B) 及び (C) 中、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$  及び $R_{13}$  はそれぞれ水素又は炭素数  $1\sim4$  の炭化水素基、 $R_{14}$  はメチル基又はエチル基を示す。]

【0009】しかしながら、これらの方法による耐熱性 の改良効果は、添加する化合物の昇華性等のため持続性 が不十分であったり、添加する化合物自体がキノン構造 を形成することによりかえって着色を発生させたりし て、十分確足できるものとは考えない。 [0010]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技 術に鑑みてなされたものであり、その目的とするところ は耐熱安定性の優れたポリビニルアセタール組成物を提 供することにある。

[0011]

【課題を解決するための手段】本発明者は、種々検討の 結果、ポリピニルアセタールに特定の化合物を含有させ たポリビニルアセタール組成物が優れた耐熱安定性を示 すとの知見を得て、本発明を完成するに至ったものであ る。

【0012】すなわち、本発明は、ポリビニルアセター ルと下記一般式(1)で表される化合物を含有する組成 物において、該ポリピニルアセタール100 重量部に対し て下記一般式 (I) で表される化合物を0.01~3 重量部 含有することを特徴とするポリビニルアセタール組成物 である。

[0013]

【化5】

# -般式(I)

(上式中R,~Rsはそれぞれ炭素数1~4の炭化水素基を 示す) 【0015】本発明の組成物に含有させる前記一般式

【0014】以下、本発明を詳細に説明する。

- (I) で表される化合物 (以下、化合物 (I) というこ とがある] の具体例として4、4′-プチリデンビスー (6-t-7+v-3-y+v-1+v), 2, 2'
- ーエチリデンピスー (4,6-ジーt-プチルフェノー ル)、2、2'-イソープチリデンピスー(4、6-ジ ーメチルフェノール) 等が挙げられるが、中でも2. 2' -エチリデンピスー (4, 6-ジ-t-プチルフェ ノール)が好ましい。
- 【0016】本発明のポリビニルアセタール組成物が化 合物(1)を含有する割合は、ポリピニルアセタール10 0 重量部に対し0.01~3重量部、好ましくは0.02~2重 量部である。その割合が0.01重量部未満ではポリビニル アセタール組成物の耐熱安定性の向上が充分でなく、又 3 重量部を超えた場合にはポリビニルアセタール組成物 が加熱により着色しやすくなる。

【0017】本発明の組成物を得るために用いるポリビ

ニルアセタールには特に制限無く、任意のものを用いる ことができる.

【0018】ポリピニルアセタールは、PVA を原料と し、それをアルデヒドでアセタール化することにより、 例えば粉粒状、液状などの形状で得ることができる。本 発明で用いるポリピニルアセタールには、カルボン酸ビ ニルエステル重合体をケン化して得られる通常のPVA を アセタール化したポリビニアセタールの他に、原料PVA として共重合、後変性等により変性されたPVA を用いて 得られる変性ポリピニルアセタール、また変性、未変 性、平均重合度、ケン化度等の異なるPVA を、2種以上 組合せて原料PVAとして用いて得られるポリピニルアセ タールなども包含される。原料PVAは、酢酸ビニルなど の脂肪酸ビニルエステルの重合体、共重合体を完全に、 あるいは部分的にケン化した平均重合度200 ~4000程度 のものを用いるのが一般的である。

- 【0019】PVA をアセタール化するには次に示す
- (1) 、(2) 及び(3) の方法が一般的であるが、こ れらに限定されるものではない。
- (1) 沈殿法: PVA 水溶液に酸触媒の存在下、アルデヒ ドを添加し、アセタール化反応を開始する。その後、ア セタール化の進行に伴い沈殿が生成し、以降は不均一系 で反応を進める方法。
- (2) 溶解法: PVA 粉末を、ポリピニルアセタールの溶 媒に懸濁させて酸触媒の存在下、アルデヒドを添加し、 アセタール化反応を開始する。アセタール化の進行とと もに、反応物は溶媒に溶解し、その後は均一系で反応を 進める方法。
- (3) 均一系法: PVA 水溶液に酸触媒の存在下、アルデ ヒドを添加してアセタール化反応を開始し、沈殿生成前 に、水に相容性のあるポリピニルアセタールの容별を紊 加し、沈殿の析出生成を防止しながら、終始均一系で反 応を進める方法。
  - 【0020】PVA をアセタール化する反応において用い られるアルデヒドとしては、例えばホルムアルデヒド、 アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、プチルアル デヒド、クロトンアルデヒド、ベンズアルデヒド等があ り、アルデヒドは1種を用いたり、又は2種以上をアセ タール化の反応系に共存させて用いて得られるポリビニ ルアセタールも本発明において使用することができる。 アセタール化反応終了に際し、酸触媒は、アルカリ性物 質により中和するのが一般的であるが、アルキレンオキ サイド類と反応させてもよい。
- 【0021】本発明の組成動を得る方法には特に制限は なく、化合物(I)を、例えばアセタール化反応系に添 加する方法、析出・濾過・乾燥等の工程で添加する方 法、これらの工程を経て得られる粉粒状ポリピニルアセ タールに添加する方法、ポリビニルアセタールの溶液あ るいはエマルジョンに添加する方法。 ポリビニルアセタ ールを含有する塗料、接着剤等に添加する方法、成形物

を得るために用いるポリビニルアセタールの溶検又はコンパウンドに含有させる方法、あるいはこれらを組合せた方法などある。中でも、化合物(1)を、アセタール化反応素に総加する方法、及びアセタール反応終了後であって乾燥的の工程で抵加する方法が、ポリビニルアセタールを機械を対で得る際の加熱乾燥工程において既に効果を機関するので好ましい。

[0022] ボリビニルアセタールに化合物(1)を添 加するに際し、ポリビニルアセタールの製造工程等で該 化合物(1)のロスがある場合は、得られる組成物にお いてポリビニルアセタール100 重量部に対し、該化合物 の低和量が0.01~3 重量部となるように、該化合 物の添加量に顕彰される。

【0023】化合物(I)は、そのままポリピニルアセタールに販加してもよいが、アルデヒド、PNA 木溶液、アセタールに販加してもよいが、アルデヒド、PNA 木溶液、アセタールで原元用の媒体、毛機溶剤、可塑かとどに溶解又は乳化分散した状態で混合、散布、浸渍などにより添加配合するたどの任意の方法で行なうことができる。有させることができ、配合、含有させる物質としては、例えば未硬化かるいは部分様化無硬化性樹脂(フェノル・水樹脂、アシス番脂、メラミン系樹脂、フェルスが関係、アシス番脂、メラミン系樹脂、フェルスが関係、アンス番脂、メランストの大変、大力の大変を使用して、カルク、皮素繊維、ガラス繊維、石砂、セオライ、ガリビニルアセタールと相溶性のないプラスチックの物末

等)、可塑剤類、顔料質 (カーボン類、酸化チタン、塩 無性クロルを膨動系化合物等)、安定剤類、核媒類、染 料類、無機塩類、界面活性剤類、等が挙げられる。可塑 剤としては、プラスチック月可塑剤として適常使用され 成物には、分子内にエーテル結合を有するエステル系可 野剤(トリエテレングリコールジー2-エチルプナー ト、リエテレングリコールジー2-エチルプナー ト、リエテレングリコールジー2-エチルプナー ト、ジ (ブトキシエトキシエチル) アジペート等) が好ましい。

【0025】本発明の組成物に種々の物質を配合、含有させる割合は、目的に応じて任意に選択することができる。

#### [0026]

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により、具体的に説明する。尚、以下、特にことわりのない限り、「高」、「%」はそれぞれ「重量部」、「重量%」を示す。

#### 【0027】実施例1

温度関節及び撹拌装置をそなえた反応容器中で平均重合度1700、ケン化度98.5モル%のPVA 100 部を、撹拌下の900 部の水に加熱溶解した。撹拌を継続しながらこの水溶液を10°Cに保ち、これに35%塩酸60部を加えた。次いでそこに化合物(1)として2,2′ーエチリデンビス

#### 【0028】実施例2

化合物 (1) として2, 2' ーエチリデンピスー (4, 6 ージー t ープチルフェノール) 0.05部を、その合育率 が約50%のアニオン性水系乳化分散液状で、反応容器中で撹拌下の10℃のFVA 水溶液に添加し、かつ57部のプチルアルデビドを30分間かけ、速続して添加した以外は実施) 1と同様にしてポリビュルグチールル級物を得た。得られた組成物の上配化合物 (1) の含有量、粘度安定性、着色安定性の測定結果を表1及び2に示す。 [0 0 2 9 ] 速強例 3

化合物 (I) として2, 2' ーエチリデンビスー (4, 6-ジー tープチルフェノール) の量を0.03節にした以 外は実練別 1と間様にしてボリピニルブチラール組成物 を得た。得られた組成物の上配化合物 (I) の含有量、 程度安定性、着色安定性の測定結果を表1及び2に示

#### [0030] 実施例4

化合物(1)として2,2'ーエチリデンピスー(4,6-ジーtープチルフェノール)の量を2.0 部にした以付は実施例1と同様にしてポリピニルプチラール組成物を得た。得られた組成物の上配化合物(1)の含有量、粘度安定性、着色安定性の測定結果を表1及び2に示

#### 【0031】実施例5

化合物 (1) として2, 2' エチリデンビスー (4, 6 - ジー t - ブチルフェノール) の量を0.015 部に変更 した以外は実施例1 と同様にして、ポリピニルブチラー ル組成物を得た。得られた組成物の上配化合物 (1) の 合有量、粘度安定性、の例定結果を表1及び2に示す。 [0032] 実施例6

化合物(1)として2,2'ーエチリデンビス-(4,6-ジ-tープチルフェノール)の量を4部に変更した 以外は実施例1と同様にして、ポリビールプチラール組 成物を得た。得られた組成物の上記化合物(1)の含有 量、粘度安定性、着色安定性の測定結果を表1及び2に 示す。

#### 【0033】実施例7

実施例1の2,2'-エチリデンピス-(4,6-ジtープチルフェノール)0.1 部の代りに化合物(1)と レて4,4'-ブチリデンピス-(6-t-ブチルー3 ーメチルフェノール)0.1 部を用いた以外は実施例1と 同様にして、ポリピニルブチラール組成物を得た。得ら れた組成物の上配化合物(1)の含有量、粘度安定性、 着色安定性の測定結果を表1及び2に示す。

#### 【0034】実施例8

温度調節及び撹拌装置をそなえた反応容器中のメタノー ル490 部、35%塩酸6部の混合溶液を撹拌しながら、そ れに平均重合度2400、ケン化度98.5モル%のPVA 100 部 を添加した。次いで攪拌下のこのPVA 粒子の懸濁液にア セトアルデヒド37部及びプチルアルデヒド34部を添加 1. 温度60℃で6時間反応させ、アセトアセタール単 位、ブチルアセタール単位を有するポリビニルアセター ルのメタノール溶液を得た。反応終了後冷却し、水酸化 ナトリウム水溶液を添加混合して反応液を中和した。さ らに、その反応液に化合物 (I) として2, 2'-エチ リデンピスー (4、6 - ジ- t - プチルフェノール) 0.1部を添加混合した。この液に水を添加して粒子を析 出させ、水洗、濾過、乾燥して粉粒状のポリピニルアセ タール組成物を得た。得られた組成物中のポリビニルア セタールはビニルアセテート単位1.9 %. ビニルアルコ ール単位16.4%であり、アセタール化度81.7%(アセト アセタール単位とプチルアセタール単位との割合は赤外 線吸収スペクトルによる測定により重量比で50:50)で あった。得られた組成物の上配化合物(I)の含有量、 粘度安定性、着色安定性の結果を表1及び2に示す。

【0035】実施例9

実施例1の平均重合度下00、ケン化度98.5モル%のPVA
100 部の代りに、平均重合度200、ケン化度98.5モル%のPVA
50部と平均重合度200、ケン化度98.5モル%のPVA
50部と平均重合度200、ケン化度98.5モル%のPVA
50部と押りかつ化合物(「)として2、2'ニチリデンピスー (4、6・ジ・t・ブケルフェノール)の使用量を0.2 部にした以外は実施例1と同様にして、ポリビニルブチラール規範が参析だ、得られた組成的中のポリビニルブチラールのブチラール化度は77%、2、2'ニチリデンピスー (4、6・ジ・t・ブゲルフェノール)の含有量は、ポリビニルブチラールの部に対し、0.13部であった。得られた組成物の粘度安定性、着色安定性を測定し、それらの結果を表1及び2に示す。【0036】比較例1

2, 2' -エチリデンピス- (4, 6-ジーtープチル フェノール) 0.1 部の代りに2, 6-ジーtープチルー パラクレゾール0.1 部を用いたこと以外は実施例1同様 にしてポリビニルプチラール組成物を得た。得られた組 成物の2, 6ージーtープチルーパラクレゾールの含有 量、粘度安定性、着色安定性の測定結果を表1及び2に 示す。

#### 【0037】比較例2

2, 2' ーエチリデンビスー (4, 6ージー tーブチルフェノール)の代りに2, 2' ーメチレンビスー (4 メチルー6 ー t ーブチルフェノール)0.05節を用いたこと以外は実験例1と同様にしてポリビニルブチラール組収物を得た。得られた組成物の2, 2' ーメチレンビスー (4 ーメチル・6 ー t ーブチルフェノール)の含有量、粘度安定性、着色安定性の測定結果を表1及び2に示す。

#### [0038] 比較例3

2, 2' ーエチリデンビスー (4, 6ージー tープチル フェノール) を使用しなかったこと以外は実施例1と同 様にしてポリビニルプチラールを得た。得られたポリビ ニルプチラールの粘度安定性、着色安定性の測定結果を 表1及び2に示す。

#### 【0039】比較例4

2, 2' - エチリデンピスー (4,6-ジー tーブチル フェノール) の量を、0.005 部に変更した以外は実施例 と同様にしてポリピニルブチラール組成物を得た。得 られた組成物の化合物 (1)の含有量、粘度安定性、着 色安定性の測定結果を表1及び2に示す。

## 【0040】比較例5

2, 2' ーエチリデンビスー (4, 6 ージーtープチルフェノール) の量を、5.0 部に変更した以外は実施例1と同様にしてポリビニルプチラール組成物を得た。得5 れた組成物の化合物 (1) の合有量、粘度安定性、着色安定性の測定結果を表1及び2に示す。

#### 【0041】字旗例10~12及F比較例6

エタノール/トルエン(重量性<sup>1</sup>/) 混合溶媒900 部に 比較例 3 で物たボリビニルプチラール100 部及び化合物 (1) として2、2 ' エエデリデンーピスー (4, 6 - ジー t ープチルフェノール) を表 2 に示す名量づる新山、混合溶解した。等られた被をガリエステルシート上に施延、風を後、20℃で減圧災難して、厚さ約300 ミクロンのフォルム状成形物を得た。このフォルムを容器に入れ、120 でのオーブルマデルで目教 (2, 4, 6 目 間) 加熱した後、取出し、放水し、測定性の発色変性とした。この質色度の値をもって成形物の着色変性とした。この質色度の値をもって成形物の着色変性とした。この質色度の値をもって成形物の着色変性とした。この質色度の値をもって成形物の着色変性とした。この質色度が減ら、日日の黄色度は、加熱前のフィルムの測定値である。測定性表現まるに示す。

【0042】

	添加物質			粘度安定性			
				溶液粘度 (cps)			
	名	称	含有量"(新)	0日(加熱期)	10日	30B	
実施例1	2.2' -エチリデ ジ-t-プチルフ		0.065	76.9	75.6	76.0	
実施例2	2.2' -エチリデ ジ-t-プチルフ		0.032	76.5	72.3	69. 5	
実施例3	2.2' -エチリデ ジ-t-プチルフ		0.021	78.8	74.3	67.1	
実施例 4	2.2' -エチリテ ジ-t-プチルフ		1.542	78.9	75. 1	71.0	
実施例 5	2.2′ -エチリデ ジ-t-プチルフ		0. 011	79.3	70.3	60.2	
実施例 6	2.2' -エチリデ ジ-t-プチルフ		2, 801	74.7	74.0	72.5	
実施例7	4.4' -プチリデ プチル-8-メチ	ンヒス-(6-t- ルフェノール)	0.061	75.8	74.2	70.8	
実施例8	2,2' -エチリテ ジ-t-プチルフ		0.037	170. 8	171.5	169.8	
<b>9</b> (366)	2.2′ -エチリデ ジ-t-プチルフ		0. 130	67. 2	65.4	68.9	
比較例 1	2.6-ジ-t-ブチル ール	レ・パラクレゾ	0.056	77.4	71.0	54.8	
比較例2	2.2' -メチレン ル <del>-6-</del> t-プチル		0.032	75.9	68.3	57.8	
比較例 8			(無添加)	75.3	52.4	18.4	
比較例 4	2.2′ -エチリデ ジ-t-ブチルフ		0.004	77.9	62.7	48.0	
比較例 5	2.2' -エチリデ ジ-t-プチルフ		3.340	74.2	71.5	71.2	

"組成物中、ポリビニルアセタール100 部に対し添加物質を含有する量 (部) 。 【0 0 4 3 】

	添加物質				着色安定性			
	(A) (A) 19) TH			黄色度				
	名	袮	含有量"(部)	0 B	2₿	4 🖽	6 H	
実施例1	2.2' -エチリデ ジ-1-ブチルフ		0.065	-1.6	3.5	5.1	6.8	
実施例2	2.2' -エチリデ ジーt-ブチルフ		0.032	-1.5	4.0	8.5	11.3	
実施例3	2.2' -エチリデ ジー۱-ブチルフ		0.021	-1.0	5.2	9.5	18.0	
実施例 4	2.2' -エチリデ ジ-t-プチルフ		1.542	-0.6	6. 1	10.8	19.0	
実施例5	2.2' -エチリデ ジ-t-ブチルフ		0.011	-0. 1	8.0	17. 3	30.2	
実施例 6	2.2' -エチリデ ジ-t-プチルフ		2. 801	-0.2	12.1	16, 9	28.7	
実施例7	4.4' -プチリデ プチル-3-メチ		0.061	-1.3	5. B	7.9	10.9	
実施例8	2.2' -エチリデ ジ-t-ブチルフ		0. 087	-0.5	5.0	8. 4	12.1	
実施例 9	2.2' -エチリデ ジ-t-プチルフ		0. 130	-1.7	4.1	6.8	6.8	
比較例1	2.6-ジ-t-ブチル ール	レバラクレゾ	0.056	-1.5	50.1	68.3	82.5	
比較例2	2.2' -メチレン ルー6-t-ブチル		0.032	-1.2	13.5	25.0	40.2	
比較例3	-		(無流加)	3.0	66. 9	92.0	110.9	
比較例 4	2.2' -エチリデ ジ-t-プチルフ		0,004	0.2	12.3	35.1	58.0	
比較例 5	2.2' -エチリデ ジ-t-プチルフ		3,340	0.5	13. 9	19. 4	39.8	

''組成物中、ポリビニルアセタール100 部に対し添加物質を含有する量(部)。 [表 3]

[0044]

	化合物 (I)	成	形物の	着色安	定性	
	の添加量1)	黄 色 度				
	(部)	0 日	2 日	4日	6日	
比較例 6	0	4.1	68. 3	95.7	115.9	
実施例10	0. 02	3. 1	9. 3	19.8	24.0	
実施例11	0. 1	2. 9	6. 5	9.6	12.4	
実施例12	2. 0	3, 3	8. 5	13. 2	20.5	

11ポリビニルアセタール100 部に対する化合物 (I) の

# 添加量(部)。

【0045】測定法

【0046】1. 粘度安定性

各実施例及び比較例それぞれで掲たポリビニルアセタール組成物、及びポリビニルブチラールを監料とし、それ を80℃のオーブン中で所定日数(10、30日間)加熱した。次いで、所定日数加熱後の各試料を混合溶鉱(エタールイトルエン=1/、重量比)に溶解して5%溶液を作製し、その溶液の20℃における粘度をB型回転粘度計を用いて測定した。前、加熱剤の試料の20℃における5%溶液性患を0日(加熱剤)とした。

#### 【0047】2.着色安定性

(1) 各実施例及び比較例それぞれで得たポリピニルア セタール組成物、ポリピニルブチラールの100 メッシュ 虧パス品を試料とし、 試料を容器に入れて120℃のオー ブン中で所定日数 (2、4、6日間) 加熱する。 試料は 所定日数経過後オープンより取出し、放冷する。

(2) 次いで、測色色差計(日本電色工業社製Z-1001 D P型)を用いて、試料の表面色の三刺激値X、Y及びZ を測定し、下配式にて黄色度を求めた。この黄色度の値 をもって着色安定性を示し、この値が小さいほど着色の 度合いが低く、着色安定性が優れていることを示す。 黄色度=(100)(1,28X-1,06Z)/Y

尚、黄色度0日は、加熱前の粉末状(100 メッシュパス) 試料の黄色度測定値である。

【0048】3. 添加物質の含有量

冬英塩例、比較例それで和、で得たボリビニルアセタール 別は飯を飲料とし、それを混合溶縦 (エタノール/大= 『1(重量比) ) に溶解した液を高速液体クロ・トグラフ イー (日立製作所製、L-4000 UV DETECTOR、紫外線吸収 2800mm 、L-6000PUBP)を用いて、添加時質の含有量を 予め作成した粉塵鏡射分ににより定量した。定量とより得 た値は、前距組成物中のボリビニルアセタール100 部に 対する量 (部) に換算して、添加物質の含有量とした。 【0049】

[発明の効果] 本発明のポリビニルアセタール組成物は 上述の通り、ポリビニルアセタールの好ましい特性を損 なうことなく、耐熱安定性に優れたものである。